

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-317742

(43)Date of publication of application : 07.11.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/10
// C01B 31/02

(21)Application number : 2002-126585

(22)Date of filing : 26.04.2002

(71)Applicant : NEC CORP

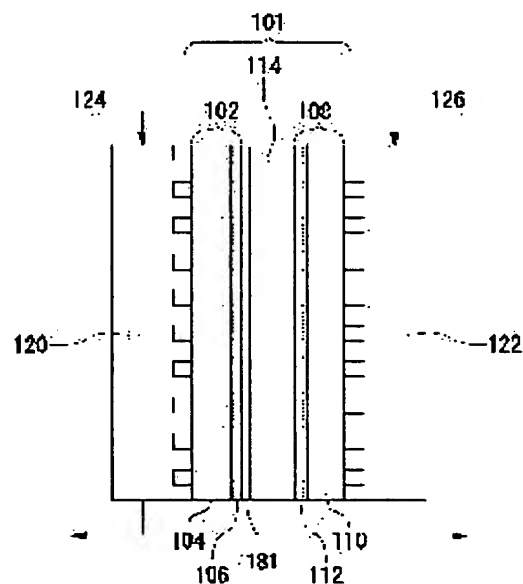
(72)Inventor : KUROSHIMA SADANORI
YOSHITAKE TSUTOMU
NAKAMURA ARATA
SHIMAKAWA YUICHI
MASAKO TAKASHI
KIMURA HIDEKAZU
IMAI HIDETO
KUBO YOSHIMI

(54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL, CATALYST ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL, SOLID ELECTROLYTE FILM FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL, AND MANUFACTURING METHOD OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress cross over of liquid fuel in a solid electrolyte fuel cell, and to improve the output of the fuel cell.

SOLUTION: A restriction transmission layer 181 of the liquid fuel made of carbon nano-horn and solid polyelectrolyte is disposed between a catalyst layer 106 on a fuel pole 102 side and a solid electrolyte film 114.



100

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3780971

[Date of registration]

17.03.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel cell characterized by having the limit transparency layer which is the fuel cell with which liquid fuel is supplied to said fuel electrode, and restricts transparency of said liquid fuel between said fuel electrode or said oxidizer pole, and said solid-electrolyte membrane including the solid-electrolyte membrane pinched on the fuel electrode, the oxidizer pole, and said fuel electrode and said oxidizer pole.

[Claim 2] The fuel cell characterized by said limit transparency layer containing a carbon nano horn in a fuel cell according to claim 1.

[Claim 3] The fuel cell characterized by the layer containing said carbon nano horn containing a solid electrolyte further in a fuel cell according to claim 2.

[Claim 4] The catalyst electrode for fuel cells characterized by having the catalyst bed which is formed on a base and this base contains a catalyst support carbon particle and a solid-state polyelectrolyte, and the limit transparency layer which is formed on said catalyst bed and controls transparency of liquid fuel.

[Claim 5] The catalyst electrode for fuel cells characterized by said limit transparency layer containing a carbon nano horn in the catalyst electrode for fuel cells according to claim 4.

[Claim 6] The catalyst electrode for fuel cells characterized by said limit transparency layer containing a solid-state polyelectrolyte further in the catalyst electrode for fuel cells according to claim 5.

[Claim 7] The solid-electrolyte membrane for fuel cells characterized by having the film which mainly consists of a solid electrolyte, and the limit transparency layer which was prepared in one [at least] field of this film, and which restricts transparency of liquid fuel.

[Claim 8] The solid-electrolyte membrane for fuel cells characterized by said limit transparency layer containing a carbon nano horn in the solid-electrolyte membrane for fuel cells according to claim 7.

[Claim 9] The solid-electrolyte membrane for fuel cells characterized by said limit transparency layer containing a solid electrolyte further in the solid-electrolyte membrane for fuel cells according to claim 8.

[Claim 10] The compound electrolyte characterized by including a carbon nano horn and a solid-state polyelectrolyte at least.

[Claim 11] The manufacture approach of the electrode for fuel cells characterized by to include the process which applies the coating liquid containing the electric-conduction particle which is the manufacture approach of the electrode for fuel cells that a catalyst bed was prepared on a base , and supported the catalyst matter , and the particle containing a solid-state polyelectrolyte on said base , and forms said catalyst bed , and the process which form the limit transparency layer which applies the dispersion liquid containing a carbon nano horn to said catalyst-bed front face , and restricts transparency of liquid fuel to it .

[Claim 12] The manufacture approach of the fuel cell characterized by including the process which sticks said electrode for fuel cells and said solid-electrolyte membrane by pressure in the condition of having made said limit transparency layer and solid-electrolyte membrane which constitute said electrode for fuel cells contacting after obtaining said electrode for fuel cells by the manufacture approach of the electrode for fuel cells according to claim 11.

[Claim 13] The manufacture approach of the solid-electrolyte membrane for fuel cells characterized by including the process which forms the limit transparency layer which applies the dispersion liquid containing a carbon nano horn to one [at least] field of the film which mainly consists of a solid electrolyte, and restricts transparency of liquid fuel.

[Claim 14] The process which obtains the electrolyte membrane for fuel cells by the manufacture approach of the solid-electrolyte membrane for fuel cells according to claim 13, The process which produces a catalyst electrode by applying on a base the coating liquid containing the electric conduction particle which supported the catalyst matter, and the particle containing a solid-state polyelectrolyte, and forming a catalyst

bed, The manufacture approach of the fuel cell characterized by including the process which sticks said solid-electrolyte membrane for fuel cells and said catalyst electrode by pressure in the condition of having made said limit transparency layer and said catalyst bed of said solid-electrolyte membrane for fuel cells contacting.

[Claim 15] The manufacture approach of the fuel cell characterized by said limit transparency layer containing a solid electrolyte further in the manufacture approach of a fuel cell according to claim 12 or 14.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the fuel cell with which liquid fuel is supplied to a fuel electrode about the electrode for a fuel cell and fuel cells, the solid-electrolyte membranes for fuel cells, and those manufacture approaches.

[0002]

[Description of the Prior Art] A polymer electrolyte fuel cell is equipment which uses solid-electrolyte membranes, such as perfluoro sulfonic acid film, as an electrolyte, joins a fuel electrode and an oxidizer pole to both sides of this film, is constituted, supplies hydrogen to a fuel electrode, supplies oxygen to an oxidizer pole, and is generated according to electrochemical reaction. The following electrochemical reaction has arisen in each electrode.

fuel electrode: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ oxidizer pole: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ [0003] By this reaction, a polymer electrolyte fuel cell can obtain two or more 1 A/cm high power by ordinary temperature and ordinary pressure.

[0004] The fuel electrode and the oxidizer pole are equipped with the mixture of the carbon particle and solid-state polyelectrolyte with which the catalyst matter was supported. Generally, this mixture is applied on electrode bases, such as carbon paper used as the diffusion layer of the gas of a fuel, and is constituted. A solid-electrolyte membrane is inserted with these two electrodes, and a fuel cell is constituted by carrying out thermocompression bonding.

[0005] In the fuel cell of this configuration, the hydrogen gas supplied to the fuel electrode passes the pore in an electrode, reaches a catalyst, emits an electron, and serves as a hydrogen ion. The emitted electron is drawn through the carbon particle and electrode base in a fuel electrode to an external circuit, and flows into an oxidizer pole from an external circuit.

[0006] On the other hand, the hydrogen ion generated in the fuel electrode arrives at an oxidizer pole through the solid-electrolyte membrane arranged between the solid-state polyelectrolyte in a fuel electrode, and two electrodes, and water is produced, as it reacts with the oxygen supplied to the oxidizer pole, and the electron which flows in from an external circuit and is shown in the above-mentioned reaction formula. Consequently, in an external circuit, an electron flows toward an oxidizer pole from a fuel electrode, and power is taken out.

[0007] In order to raise the property of the fuel cell of the above configurations, it becomes important that the adhesion of the interface between an electrode and a solid-electrolyte membrane is good. That is, in both interface, it is required that the conductivity of the hydrogen ion produced by electrode reaction should be high. The conductivity of a hydrogen ion falls that it is poor, electric resistance rises, and the adhesion of an interface becomes the cause of bringing about decline in cell effectiveness.

[0008] As mentioned above, although the fuel cell which used hydrogen as the fuel was explained, researches and developments of the fuel cell which used organic liquid fuel, such as a methanol, are also done briskly in recent years.

[0009] What reforms organic liquid fuel in the fuel cell which uses organic liquid fuel to hydrogen gas, and is used for it as a fuel, the thing directly supplied to a fuel electrode, without reforming organic liquid fuel which is represented by the direct methanol mold fuel cell are known.

[0010] Since the fuel cell directly supplied to a fuel electrode especially, without reforming organic liquid fuel is structure which supplies organic liquid fuel to a direct fuel electrode, it does not need equipment like a refining machine. Therefore, the configuration of a cell can be made easy and it has the advantage that it is possible to miniaturize the whole equipment. Moreover, as compared with gaseous fuel, such as hydrogen

gas and hydrocarbon gas, organic liquid fuel also has the description of being easy and safely carriable. [0011] Generally, in the fuel cell which uses organic liquid fuel, the solid-electrolyte membrane which consists of solid-state macromolecule ion exchange resin as an electrolyte is used. Although it is required for a hydrogen ion to move the inside of this film to an oxidizer pole from a fuel electrode here in order for a fuel cell to function, it is known that migration of water will follow on migration of this hydrogen ion, and it is required for the film concerned to contain fixed moisture.

[0012] However, when organic liquid fuel, such as a methanol with high compatibility, was used to water, the organic liquid fuel concerned was diffused in the solid-electrolyte membrane containing moisture, and it had further the technical problem which should be conquered that it reached to an oxidizing agent pole (crossover). Since the organic liquid fuel which should offer an electron in a fuel electrode essentially will oxidize by the oxidizer pole side and is not effectively used as a fuel, this crossover causes lowering of an electrical potential difference or an output, and decline in fuel efficiency.

[0013] In order to raise the property of such a solid oxide fuel cell, in addition to the diffusibility in the inside of the electrode of the gas used for a reaction being high, and the conductivity of the hydrogen ion produced by electrode reaction and an electron being high, it is necessary to control that the fuel matter moves toward an oxidizer pole in the inside of a solid-electrolyte membrane.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in offering the manufacture approach of a fuel cell which has the structure which controls migration to the solid-electrolyte membrane of liquid fuel between a catalyst electrode and a solid-electrolyte membrane, and said fuel cell, without spoiling the conductivity of the hydrogen ion which generates the technical technical problem of this invention in the catalyst electrode reaction of a fuel electrode in view of the above-mentioned situation.

[0015] This invention aims at aiming at improvement in a cell property, and improvement in the dependability of a cell by controlling transparency of organic liquid fuel and controlling the crossover of organic liquid fuel, maintaining the hydrogen ion conductivity in a catalyst electrode good.

[0016]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, including the solid-electrolyte membrane pinched on the fuel electrode, the oxidizer pole, and said fuel electrode and said oxidizer pole, it is the fuel cell with which liquid fuel is supplied to said fuel electrode, and the fuel cell characterized by having the limit transparency layer which restricts transparency of said liquid fuel between said fuel electrode or said oxidizer pole, and said solid-electrolyte membrane is offered.

[0017] Since it has the limit transparency layer which restricts transparency of liquid fuel between a fuel electrode or an oxidizer pole, and a solid-electrolyte membrane according to this invention, the crossover of liquid fuel can be prevented effectively. Although the thing of various configurations as a limit transparency layer is employable, while excelling in the limit ability of transparency of liquid fuel, what has the good conductivity of a hydrogen ion is used preferably.

[0018] In the above-mentioned fuel cell, a limit transparency layer can consider as the configuration containing a carbon nano horn. The carbon nano horn in this invention is the tubular object with which the end of a carbon nanotube became a cone configuration. According to the Van der Waals force committed between each cone sections, carbon nano horns gather with a configuration to which the cone section projects on a front face like an angle (horn) focusing on a tubeside, and form the carbon nano horn aggregate. 120nm or less of diameters of this carbon nano horn aggregate is 10nm or more 100nm or less extent typically. Moreover, each nanotube of a carbon nano horn aggregate is the diameter of about 2nm, and die-length 30nm or more 50nm or less extent, and the inclination of an axial cross section of the cone section is about an average of 20 degrees.

[0019] When the projection of a nano horn carries out packing, the carbon nano horn aggregate which has such unique structure and has distribution in particle size is precise, and forms the packing structure which carried out densification. Since the carbon nano horn aggregate which carried out densification has the inhibitory action of osmosis of a liquid, it can control transparency of the solid-electrolyte membrane of liquid fuel using this inhibitory action by preparing the thin layer of a carbon nano horn aggregate between a catalyst electrode and a solid-electrolyte membrane. According to this invention, a crossover can be controlled by operation of the above-mentioned carbon nano horn, leakage of the liquid fuel to an oxidizer pole can also be prevented, and disassembly of the liquid fuel in an oxidizer pole can be suppressed. Thereby, lowering of cell voltage can be controlled and an energy density can be raised.

[0020] Here, in order to control transparency of liquid fuel, a carbon particle and a solid-electrolyte membrane constitute a limit transparency layer, and controlling transparency of liquid fuel by the carbon

particle is also considered. In this case, it is necessary to raise the filling factor of the carbon particle in the limit transparency layer which made the carbon particle detailed, and to raise the transparency limit ability of liquid fuel. However, if detailed-ization of a particle is attained in this way, the conductivity of a hydrogen ion will be checked and the effectiveness of a cell will fall. Since the fuel cell of this point and the above-mentioned configuration is equipped with the layer containing the matter which has the unique structure of a carbon nano horn, it can also secure the conductivity of a hydrogen ion and can restrict transparency of liquid fuel effectively. Although it is not necessarily clear about the reason nil why it is compatible in the transparency limit ability of hydrogen ion conductivity and liquid fuel by using a carbon nano horn, it exists, where packing of the carbon nano horn is moderately carried out in a layer, and is imagined as what is depended on the hydrogen ion tract by a solid electrolyte etc. being suitably formed in the opening.

[0021] In this invention, a limit transparency layer can consider as the configuration which contains a solid electrolyte further. By carrying out like this, the hydrogen ion tract by the solid electrolyte is suitably formed in the opening of the carbon nano horn which exists in a limit transparency layer, and the transparency limit ability of liquid fuel which was excellent, maintaining hydrogen ion conductivity good can be obtained.

[0022] According to this invention, it is formed on a base and this base and the catalyst electrode for fuel cells characterized by having the catalyst bed which contains a catalyst support carbon particle and a solid-state polyelectrolyte at least, and the limit transparency layer which is formed on said catalyst bed and controls transparency of liquid fuel is offered.

[0023] Since it has the limit transparency layer which restricts transparency of liquid fuel to catalyst best quality according to this invention, the crossover of liquid fuel can be effectively prevented by making a solid-electrolyte membrane contact in a fuel cell. The thing same as a limit transparency layer as the case of said fuel cell can be used.

[0024] Said catalyst electrode for fuel cells of this invention can be considered as the configuration which contains a carbon nano horn in said limit transparency layer.

[0025] According to said catalyst electrode for fuel cells of this invention, it becomes possible about also securing the conductivity of a hydrogen ion and liquid fuel penetrating to an oxidizer side to restrict effectively by having the thin layer structure containing the matter which has the unique structure of a carbon nano horn.

[0026] Moreover, said catalyst electrode for fuel cells of this invention can be considered as the configuration which contains a solid electrolyte in said limit transparency layer further. By carrying out like this, the hydrogen ion tract by the solid electrolyte is suitably formed in the opening of the carbon nano horn which exists in a limit transparency layer, and the transparency limit ability of liquid fuel which was excellent, maintaining hydrogen ion conductivity good can be obtained.

[0027] According to this invention, the solid-electrolyte membrane for fuel cells characterized by having the film which mainly consists of a solid electrolyte, and the limit transparency layer which was prepared in one [at least] field of this film, and which restricts transparency of liquid fuel is offered.

[0028] According to this invention, since it has the limit transparency layer which restricts transparency of liquid fuel to one [at least] field of said solid-electrolyte membrane, the crossover of liquid fuel can be effectively prevented by making a catalyst electrode contact in a fuel cell. The thing same as a limit transparency layer as the case of said fuel cell or the catalyst electrode for said fuel cells can be used.

[0029] Said solid-electrolyte membrane for fuel cells of this invention can be considered as the configuration which contains a carbon nano horn in said limit transparency layer.

[0030] According to said solid-electrolyte membrane for fuel cells of this invention, it is possible to restrict effectively that also secure the conductivity of a hydrogen ion and liquid fuel penetrates to an oxidizer side by having the thin layer structure containing the matter which has the unique structure of a carbon nano horn.

[0031] Moreover, said solid-electrolyte membrane for fuel cells of this invention can be considered as the configuration which contains a solid electrolyte in said limit transparency layer further.

[0032] According to this invention, the compound electrolyte characterized by including a carbon nano horn and a solid-state polyelectrolyte at least is offered.

[0033] When it uses for the fuel cell with which liquid fuel is supplied by including the matter which has the unique structure of a carbon nano horn according to said compound electrolyte of this invention, a crossover can be controlled, leakage of the liquid fuel to an oxidizer pole can also be prevented, and disassembly of the liquid fuel in an oxidizer pole can be suppressed. Thereby, lowering of cell voltage can be controlled and

an energy density can be raised.

[0034] The process which applies the coating liquid containing the electric conduction particle which according to this invention is the manufacture approach of the electrode for fuel cells that the catalyst bed was prepared on the base, and supported the catalyst matter, and the particle containing a solid-state polyelectrolyte on said base, and forms said catalyst bed, The manufacture approach of the electrode for fuel cells characterized by including the process which applies the dispersion liquid containing a carbon nano horn to said catalyst bed front face, and forms the limit transparency layer of liquid fuel in it is offered.

[0035] Moreover, in this invention, after obtaining said electrode for fuel cells by the manufacture approach of the aforementioned electrode for fuel cells, it is in the condition which said limit transparency layer and solid-electrolyte membrane were made to contact, and the manufacture approach of the fuel cell characterized by including the process which sticks said electrode for fuel cells and said solid-electrolyte membrane by pressure is offered.

[0036] According to this invention, the manufacture approach of the solid-electrolyte membrane for fuel cells characterized by including the process which applies the dispersion liquid containing a carbon nano horn to one [at least] field of the film which mainly consists of a solid electrolyte, and forms the limit transparency layer of liquid fuel in it is offered.

[0037] Moreover, the process which obtains the electrolyte membrane for fuel cells by the manufacture approach of the aforementioned solid-electrolyte membrane for fuel cells according to this invention, By applying on a base the coating liquid containing the particle containing the electric conduction particle which supported the catalyst matter, and a solid-state polyelectrolyte, and forming a catalyst bed The manufacture approach of the fuel cell characterized by including the process which sticks said solid-electrolyte membrane for fuel cells and said catalyst electrode by pressure in the condition of having made the process which produces a catalyst electrode, the limit transparency layer of said electrolyte membrane for fuel cells, and said catalyst bed contacting is offered.

[0038] According to the manufacture approach concerning this invention, the fuel cell excellent in hydrogen ion conductivity and the transparency limit ability of liquid fuel can be manufactured stably.

[0039] The fuel cell obtained by the above-mentioned manufacture approach can be made into the structure containing a carbon nano horn. By carrying out like this, by having the thin layer structure containing the matter which has the unique structure of a carbon nano horn between the catalyst bed of one [at least] catalyst electrode, and a solid-electrolyte membrane, a crossover can be controlled, leakage of the liquid fuel to an oxidizer pole can also be prevented, and disassembly of the liquid fuel in an oxidizer pole can be suppressed. Thereby, lowering of cell voltage can be controlled and an energy density can be raised.

[0040] Moreover, in the fuel cell manufacture approach of this invention, said limit transparency layer can contain a solid electrolyte further. By carrying out like this, the hydrogen ion tract by the solid electrolyte is suitably formed in the opening of the carbon nano horn which exists in a limit transparency layer, and the transparency limit ability of liquid fuel which was excellent, maintaining hydrogen ion conductivity good can be obtained.

[0041]

[Embodiment of the Invention] The fuel cell in this invention contains a fuel electrode, an oxidizer pole, and an electrolyte layer. In accordance with a fuel electrode and an oxidizer pole, it is called a catalyst electrode. It has a limit transparency layer between said fuel electrodes and electrolyte layers. Here, a limit transparency layer is a layer which restricts migration of the liquid fuel supplied to the fuel electrode side.

[0042] Drawing 1 is the sectional view which expressed the structure of the fuel cell of this operation gestalt typically. The catalyst electrode-solid-electrolyte membrane zygote 101 consists of a fuel electrode 102, an oxidizer pole 108, and a solid-electrolyte membrane 114. A fuel electrode 102 consists of a base 104, a catalyst bed 106, and a limit transparency layer 181. The oxidizer pole 108 consists of a base 110 and a catalyst bed 112. Two or more above-mentioned catalyst electrode-solid-electrolyte membrane zygotes 101 are electrically connected through the fuel electrode side separator 120 and the oxidizer pole side separator 122, and a fuel cell 100 is constituted.

[0043] In the fuel cell 100 constituted as mentioned above, a fuel 124 is supplied to the fuel electrode 102 of each catalyst electrode-solid-electrolyte membrane zygote 101 through the fuel electrode side separator 120. Moreover, the oxidizers 126, such as air or oxygen, are supplied to the oxidizer pole 108 of each catalyst electrode-solid-electrolyte membrane zygote 101 through the oxidizer pole side separator 122.

[0044] Said limit transparency layer 181 can be considered as the configuration containing for example, a carbon nano horn.

[0045] The carbon nano horn used by this invention has a part for the tubular soma of a carbon atom like a

carbon nanotube. However, in order the diameter of a tube is not fixed and to change continuously unlike a carbon nanotube in a carbon nano horn, it has the shape of an air cone, i.e., the structure on a horn (angle). However, "the shape of a cone" is not strictly limited to the basis of a geometric definition here. In whole structure, a part of [at least] structures make a point top-most vertices, and a carbon nano horn is specified as structure where the path of the tube configuration section is changing continuously, and even if the point has bent, it does not need to be.

[0046] The carbon nano horn used by this invention may be a monolayer carbon nano horn, or may be a double layer carbon nano horn.

[0047] The outer diameter to which 10nm or more 80nm or less and shaft orientations, and the die length of shaft orientations cross at right angles can use 1nm or more 10nm or less, and, as for the configuration of the carbon nano horn of this invention, an aspect ratio can use 50 or less thing. However, an aspect ratio here is the ratio of the die length of shaft orientations to the path which goes to a shaft direct, i.e., (the die length of shaft orientations),/, (outer diameter). Or the end of the above-mentioned carbon nano horn has closed in the cone configuration, and the angle which the bus-bar of this cone and a bus-bar make can use 15-degree or more thing it is [thing] 40 degrees or less.

[0048] The carbon nano horn used by this invention may not close what the end used as a head has closed. Moreover, termination may be carried out in the configuration where the top-most vertices of the cone configuration of the end were round.

[0049] Moreover, a part of structure of the carbon nano horn used by this invention is imperfect, and it may have micropore. Here, the diameter of opening of micropore is not especially limited, although the thing of 0.3nm or more 5nm or less extent can be considered. Micropore here differs from the hole in the macroscopic semantics between the carbon nano horn aggregates formed when the thin layer containing a carbon nano horn aggregate is produced, i.e., the "pore" in this invention.

[0050] The above-mentioned carbon nano horns have gathered to the radial according to Van der Waals force, respectively, as typically shown in drawing 3 . Although carbon nano horns gathered, things are called the carbon nano horn aggregate 401.

[0051] A set here is in the condition that two or more carbon nano horns have gathered according to all the force committed in a carbon nano horn, for example, Van der Waals force. In addition, an aggregate here means the aggregate with which the carbon molecules which are mainly concerned with a carbon nano horn gathered.

[0052] The carbon nano horn aggregate 401 can consider that to which carbon nano horns gathered spherically. What has gathered in other various configurations, such as the shape of elliptical [here / not the semantics of / being spherical / a real ball not necessarily but elliptical], and a doughnut, is contained.

[0053] When the carbon nano horn aggregate 401 is spherically near, radial [the] and the shaft orientations of the tubular object of a carbon nano horn have gathered in the condition almost near parallel and parallel. That is, the end of a carbon nano horn serves as structure of a radial, and forms the carbon nano horn aggregate so that it may project outside. Since such unique structure is taken, it not only has a very big specific surface area, but it can form a suitable amount and a suitable class, and the structure where the catalyst matter and an electrolyte were made to unify in the state of distribution. In addition, in drawing 3 , although the solid-state polyelectrolyte 403 is illustrated as prepared in some carbon nano horn aggregates 401, it is actually formed in the carbon nano horn aggregate 401 whole.

[0054] Moreover, it is not restricted by the structure of these cores although a configuration in which carbon nano horns have joined together chemically, or the carbon nanotube is round like football is also considered in the core of a carbon nano horn aggregate. Or that from which the core serves as hollow is also considered.

[0055] Moreover, when the carbon nano horn which constitutes a carbon nano horn aggregate is carrying out termination in the configuration where the top-most vertices of the cone configuration of the end were round, the part into which top-most vertices were round was turned outside, and it has gathered to the radial.

[0056] The distance between walls of the carbon molecule which considers as the carbon nano horn aggregate used by this invention, for example, adjoins is 0.3nm or more 1nm or less, and an outer diameter can choose 10nm or more thing it is [thing] 200nm or less.

[0057] Moreover, the carbon nano horn aggregate used by this invention can contain a carbon nanotube.

[0058] Furthermore, two or more aggregates condense the above-mentioned carbon nano horn aggregate, and it may form the secondary aggregate. Two or more such the secondary aggregates exist in a solid electrolyte, and constitute a thin layer. However, a solid-state polyelectrolyte can trespass upon the interior

of these secondary aggregates as well as the case where it is uniting with a solid-state polyelectrolyte in the form which the aggregate distributed scatteringly.

[0059] The carbon nano horn aggregate is not only mixed and what united or condensed firmly mutually on the carbon nano horn front face, and constituted secondary structure can be used for the carbon nano horn aggregate used for this invention.

[0060] Next, the carbon nano horn aggregate used by this invention is obtained when superfluous energy is able to be given by oxidation treatment, sonication, the mechanical force, grinding, acid treatment, heat treatment among a vacuum, etc.

[0061] For example, the carbon nano horn aggregate used by this invention can usually be manufactured in an inert gas ambient atmosphere and under a room temperature with the laser evaporation method (the laser ablation method) which uses solid-state-like carbon simple substance matter, such as graphite, as a target. Each carbon molecule or the configuration of a carbon nano horn, the magnitude of a path, the length, the configuration of a point, spacing between a carbon molecule or a carbon nano horn, and the magnitude of the pore between a carbon molecule or the carbon nano horn aggregate can be variously controlled by the manufacture conditions by the laser evaporation method, oxidation treatment after manufacture, etc. here.

[0062] By the laser ablation method, to the solid-state-like carbon matter, laser light is irradiated under an inert gas ambient atmosphere, carbon laser is evaporated, and the fine particles to which spherical matter gathered are obtained as soot-like matter. Furthermore, the carbon nano horn aggregate particle in the condition that a single or plurality gathered is recoverable by suspending the fine particles as obtained soot-like matter in a solvent etc.

[0063] For example, in reaction inert gas ambient atmospheres including rare gas, such as Ar and helium, to the front face of the solid-state-like carbon matter, incidence of the laser light, such as high power CO₂ gas laser light, can be carried out, and they can be performed at a suitable include angle. It is desirable to be able to make the output of laser light into more than 20W and 500 or less ms of pulse width 20ms or more, and to carry out continuous oscillation. Moreover, 100 degrees or more 170 degrees or less whenever

[illuminating-angle] can be preferably made into the 120-degree or more range of 140 degrees or less as an include angle of said solid-state-like carbon matter front face and exposure laser light. The diameter of a spot to the solid-state-like carbon matter front face of the laser light at the time of an exposure can be set to 0.5nm or more 5nm or less. Furthermore, the container with which carbon laser evaporation is performed can be evacuated ten to 2 Nm to less than [2], and can be made or less [2 or more / 103Nm - / Nm / 105 / -] into two with reaction inert gas, such as Ar. Moreover, as solid-state-like carbon matter, round bar-like sintering carbon, compression-molding carbon, etc. can be used, for example.

[0064] It deposits on a suitable substrate, and can collect and the obtained soot-like matter can be collected by the approach of the particle recovery with a dust bag. Moreover, inert gas can be circulated within a reaction container and the flow of inert gas can also recover said soot-like matter.

[0065] the collected soot-like matter -- a carbon nano horn aggregate -- mainly -- containing -- for example, a carbon nano horn aggregate -- more than 90wt% -- it is collected as matter contained.

[0066] Furthermore, oxidation treatment for giving micropore to a carbon nano horn can be performed. The approach of oxidation treatment has the heat-treatment which controlled processing conditions, such as an ambient atmosphere, processing temperature, and the processing time. Here, although an ambient atmosphere pressure changes also with types of gas to be used, it can illustrate adjusting oxygen tension in the range of 0 or more Torr 760 or less Torr extent, for example etc. about processing temperature, it is the range of 250-degree-C or more 700-degree-C or less extent, and was called 256 more degrees C or more 600 degrees C or less -- processing temperature is comparatively controllable by the low-temperature temperature requirement. The processing time in such oxidation-treatment conditions can be adjusted in the range of extent 120 or less minutes 0 minute or more.

[0067] By controlling the conditions of the above oxidation treatment variously, opening of the micropore of the magnitude of arbitration can be carried out to the wall and point of a carbon molecule or a carbon nano horn. In addition, oxidation treatment may be single step processing held at the fixed temperature in the above-mentioned temperature requirement, and the multistage story processing held at two or more temperature in the above-mentioned temperature requirement, the art to which processing temperature is changed at any time in the above-mentioned temperature requirement can be taken into consideration. Furthermore, you may carry out performing oxidation treatment by heating the carbon nano horn aggregate in the acid solution which has oxidation, such as a nitric acid and a hydrogen peroxide, besides the above-mentioned approach etc.

[0068] Micropore can be formed in the carbon nano horn which forms the aggregate while collecting the

condition particles to which a single or plurality gathered by making a liquid solvent suspend the fine particles obtained as the aggregate or soot-like matter, and irradiating a supersonic wave besides oxidation treatment. An inorganic solvent, a hydrocarbon, an organic solvent, etc. can be used as a distributed solvent. [0069] By heat-treating the above-mentioned carbon nano horn aggregate in a vacuum, carbon nano horn aggregates can obtain the structure united or condensed firmly. Although especially the heat treatment temperature in the inside of a vacuum is not limited, it can be made into 400 degrees C or more 2000 degrees C or less, for example.

[0070] Since specific surface area has unique surface type voice greatly, each aggregate of the above-mentioned carbon nano horn can give the effectiveness which controls the migration by the side of the function as carbon matter of the electrode for fuel cells, and the solid-electrolyte membrane of liquid fuel in a solid oxide fuel cell.

[0071] A liquid organic fuel can be used as a fuel of the fuel cell concerning this invention. By forming said limit transparency layer 181, improvement in cell effectiveness can be aimed at controlling the crossover of liquid fuel, and the effectiveness of this invention is demonstrated.

[0072] Moreover, said limit transparency layer 181 can contain a solid electrolyte further.

[0073] The solid-electrolyte membrane in the fuel cell in this invention has the role to which a hydrogen ion and a water molecule are moved among both while separating a fuel electrode 102 and the oxidizer pole 108. For this reason, as for a solid-electrolyte membrane 114, it is desirable that it is the film with the high conductivity of a hydrogen ion. Moreover, it is chemically stable and it is desirable that a mechanical strength is high. As an ingredient which constitutes a solid-electrolyte membrane 114, the organic macromolecule which has polar groups, such as strong acid radicals, such as a sulfone radical, a phosphoric-acid radical, a HOSUHON radical, and a phosphine radical, and weak acid radicals, such as a carboxyl group, is used preferably. As such an organic giant molecule, sulfonation Pori (4-phenoxy benzoyl -1, 4-phenylene), Aromatic series content giant molecules, such as alkyl sulfonation poly benzimidazole; A polystyrene sulfonate copolymer, A polyvinyl sulfonic-acid copolymer, a bridge formation alkyl sulfonic-acid derivative, A fluororesin frame And copolymers [, such as a fluorine content macromolecule which consists of a sulfonic acid,]; the copolymer; sulfone radical content perfluorocarbon (Nafion (Du Pont make: trademark) --) which is made to carry out copolymerization of the acrylamides like acrylamide-isobutane sulfonic acid, and the acrylate like n-butyl methacrylate, and is obtained ASHIPU REXX (Asahi Chemical Co., Ltd. make); carboxyl group content perfluorocarbon (deflection myon S film (Asahi Glass [Co., Ltd.] make: trademark)); etc. is illustrated. Among these, when aromatic series content giant molecules, such as sulfonation Pori (4-phenoxy benzoyl -1, 4-phenylene) and alkyl sulfonation poly benzimidazole, are chosen, transparency of organic liquid fuel can be controlled and decline in the cell effectiveness by crossover can be suppressed.

[0074] Drawing 2 is the sectional view which expressed typically the structure of a fuel electrode 102, the oxidizer pole 108, a solid-electrolyte membrane 114, and the limit transparency layer 181. As shown in drawing, the fuel electrode 102 and the oxidizer pole 108 in this operation gestalt can contain the carbon particle which supported the catalyst, and the particle of a solid-state polyelectrolyte, and have the composition in which the catalyst bed 106 and the catalyst bed 112 were formed on the base 104 and the base 110. A base front face may be given a water-repellent finish.

[0075] As a base 104 and a base 110, porous bases, such as a Plastic solid of carbon paper and carbon, a sintered compact of carbon, a sintered metal, and a foam metal, can be used. Moreover, water repellents, such as polytetrafluoroethylene, can be used for a water-repellent finish of a base.

[0076] As a catalyst of a fuel electrode 102, an alloy with platinum, platinum, a ruthenium and gold, a rhenium, etc., a rhodium, palladium, iridium, an osmium, a ruthenium, a rhenium, gold, silver, nickel, cobalt, a lithium, a lanthanum, strontium, an yttrium, etc. are illustrated. On the other hand as a catalyst of the oxidizer pole 108, the same thing as the catalyst of a fuel electrode 102 can use, and the above-mentioned instantiation matter can be used. In addition, the catalyst of a fuel electrode 102 and the oxidizer pole 108 may use what is different even if it uses the same thing.

[0077] As a carbon particle which supports a catalyst, acetylene black (DIN a turnip a rack (electrochemistry company make: trademark), XC72, etc. (product made from Vulcan)), KETCHIEN black, amorphous carbon, a carbon nanotube, a carbon nano horn, etc. are illustrated. 0.01 micrometers or more 0.1 micrometers or less of particle size of a carbon particle are preferably set to 0.02 micrometers or more 0.06 micrometers or less, for example.

[0078] Moreover, while the solid-state polyelectrolyte which is the constituent of the catalyst electrode of this invention connects electrically the carbon particle and solid-electrolyte membrane 114 which supported

the catalyst in a catalyst electrode surface, it has the role which makes organic liquid fuel arrive at a catalyst front face, hydrogen ion conductivity and water migratory are required, further, organic liquid fuel permeability, such as a methanol, is searched for in a fuel electrode 102, and oxygen permeability is searched for on the oxidizer pole 108. In order to fill such a demand as a solid-state polyelectrolyte, the ingredient which is excellent in hydrogen ion conductivity and organic liquid fuel permeability, such as a methanol, is used preferably. Specifically, the organic macromolecule which has polar groups, such as strong acid radicals, such as a sulfone radical and a phosphoric-acid radical, and weak acid radicals, such as a carboxyl group, is used preferably. as such an organic giant molecule -- sulfone radical content perfluorocarbon (Nafion (Du Pont make) --) ; carboxyl group content perfluorocarbon, such as ASHIPU REXX (Asahi Chemical Co., Ltd. make) (deflection myon S film (Asahi Glass Co., Ltd. make) etc.); A polystyrene sulfonate copolymer, A polyvinyl sulfonic-acid copolymer, a bridge formation alkyl sulfonic-acid derivative, Copolymers, such as a fluorine content giant molecule which consists of a fluororesin frame and a sulfonic acid; copolymer; which is made to carry out copolymerization of the acrylamides like acrylamide-isobutane sulfonic acid and the acrylate like n-butyl methacrylate, and is obtained is illustrated. [0079] Otherwise as a giant molecule of the object which a polar group combines, moreover, a polybenzimidazole derivative, A poly benzoxazole derivative, a polyethyleneimine bridge formation object, a PORISAI lamin derivative, Amine permutation polystyrene, such as poly diethylaminoethyl polystyrene, Resin which has nitrogen or hydroxyl groups, such as diethylaminoethyl polymethacrylate; A silanol content polysiloxane, [, such as nitrogen-purge polyacrylate,] Hydroxyl-group content Pori acrylic resin represented by hydroxyethyl polymethyl acrylate; hydroxyl-group content polystyrene resin; represented by PARAHIDOROKISHI polystyrene can also be used.

[0080] Moreover, the substituent of cross-linking, for example, a vinyl group, an epoxy group, an acrylic radical, an methacrylic radical, a cinnamoyl radical, a methylol radical, an azide radical, and a naphthoquinonediazide radical may be suitably introduced to the above-mentioned giant molecule.

[0081] To a fuel electrode 102 and the oxidizer pole, 108, the above-mentioned solid-state polyelectrolyte which can be set may be the same, or may differ.

[0082] Next, the manufacture approach of the solid oxide fuel cell of this invention is explained to a detail.

[0083] Although especially the production approach of the fuel electrode in this invention and an oxidizer pole does not have a limit, it is producible as follows, for example.

[0084] Support to the carbon particle of the catalyst of a fuel electrode and an oxidizer pole can be first performed by the impregnation method generally used. Next, after making a solvent distribute the carbon particle which made the catalyst support, and the above-mentioned solid-state polyelectrolyte particle and considering as the shape of a paste, a fuel electrode and an oxidizer pole can be obtained by making a base apply and dry this. Here, particle size of a carbon particle is set to 0.01 micrometers or more 0.1 micrometers or less. Particle size of a catalyst particle is set to 1nm or more 10nm or less. Moreover, first and second particle size of a solid-state polyelectrolyte particle is set to 0.05 micrometers or more 1 micrometer or less. A carbon particle and a solid-state polyelectrolyte particle are used in 2:1-40:1 for example, by the weight ratio. Moreover, the weight ratio of the water under paste and a solute carries out to 1:2 to about 10:1. Although there is no limit especially about the method of application of the paste to a base, approaches, such as brush coating, spray spreading, and screen-stencil, can be used, for example. A paste is applied by about 1-micrometer or more thickness of 2mm or less. After applying a paste, it heats by whenever [according to the fluororesin to be used / stoving temperature], and, heating time, and a fuel electrode or an oxidizer pole is produced. Although whenever [stoving temperature], and heating time are suitably chosen with the ingredient to be used, they can be made into 100 degrees C or more 250 degrees C or less and less than [more than heating time 30 second 30 minute] whenever [stoving temperature], for example.

[0085] The solid-electrolyte membrane in this invention can use for and produce a proper approach according to the ingredient to be used. For example, when it constitutes a solid-electrolyte membrane from organic polymeric materials, it can obtain by carrying out the cast of the liquid which dissolved thru/or distributed organic polymeric materials to the solvent, and drying it on detachability sheets, such as polytetrafluoroethylene, etc.

[0086] Furthermore, a limit transparency layer is made to give the catalyst bed (paste coating side) or solid-electrolyte membrane front face of a catalyst electrode. For example, what is necessary is to be able to give the limit transparency layer which contains the above-mentioned carbon nano horn in the catalyst bed of a catalyst electrode, and to just be given about at least one electrode in this case. Moreover, what is necessary is to just be given to at least one side when, giving the limit transparency layer containing the above-

mentioned carbon nano horn to a solid-electrolyte membrane front face for example.

[0087] Grant of the above-mentioned limit transparency layer can be performed as follows, for example. After making a solvent distribute the carbon nano horn (here carbon nano horn aggregate) and solid electrolyte of a publication above and considering as the shape of a paste, a fuel electrode and an oxidizer pole can be obtained by making a base apply and dry this. Here, by the ability making said solid-state polyelectrolyte into the shape of a particle, particle diameter may be equal to the solid electrolyte used for the catalyst electrode, or may differ, for example, it may be 0.05 micrometers or more 0.5 micrometers or more. The amount of carbon nano horns in the above-mentioned limit transparency layer is preferably made into 30% or more 1% or more by the weight ratio, for example. By considering as 1% or more, osmosis of liquid fuel can be restricted effectively. Furthermore, said amount of carbon nano horns in the above-mentioned limit transparency layer can be preferably made into 99.5% or less 95% or less by the weight ratio, for example. By considering as 99.5% or less, the conductivity of the hydrogen ion in the above-mentioned limit transparency layer can also be kept good. The weight ratio of the water under paste in the above-mentioned limit transparency layer and a solute can be made about into 1:2 to 10:1.

[0088] The solid electrolyte of a publication above can be chosen from the matter which can be used for said catalyst electrode or solid-electrolyte membrane, for example.

[0089] It is desirable to use the penetrable low ingredient of organic liquid fuel for a solid electrolyte from a viewpoint of crossover control here. For example, it is desirable to consider as aromatic series condensed system macromolecules, such as sulfonation Pori (4-phenoxy benzoyl -1, 4-phenylene) and alkyl sulfonation poly benzimidazole.

[0090] Although there is no limit especially about the method of application of the paste on a catalyst electrode surface or the front face of a solid-electrolyte membrane, approaches, such as brush coating, spray spreading, and screen-stencil, can be used, for example. After applying a paste, the catalyst electrode which has a thin layer containing the above-mentioned carbon nano horn as a limit transparency layer, or the solid-electrolyte membrane which has a thin layer containing the above-mentioned carbon nano horn as a limit transparency layer is produced by carrying out stoving.

[0091] Here, the above-mentioned limit transparency layer (thin layer which contains a carbon nano horn here) can be preferably set to 10nm or more 1nm or more in thickness. By being referred to as 1nm or more, osmosis of liquid fuel can be restricted effectively. Furthermore, 1000nm or less of thickness of the above-mentioned limit transparency layer can be preferably set to 500nm or less, for example. By being referred to as 1000nm or less, the conductivity of the hydrogen ion in the above-mentioned limit transparency layer can also be kept good. Although whenever [stoving temperature], and heating time are suitably chosen with the ingredient to be used, they can be made into 100 degrees C or more - 250 degrees C or less and less than [more than heating time 30 second 30 minute] whenever [stoving temperature], for example.

[0092] The hotpress of the solid-electrolyte membrane produced as mentioned above is inserted and carried out on a fuel electrode and the oxidizer pole, and an electrode-electrolyte zygote is obtained. It is made for the field and solid-electrolyte membrane with which the catalyst of two electrodes was established to touch at this time. Although chosen according to an ingredient, the conditions of a hotpress can be made into the temperature to which at least the softening temperature and glass transition of these macromolecules exceed temperature when it constitutes a solid-electrolyte membrane and the electrolyte membrane of an electrode surface from an organic macromolecule with softening temperature or glass transition. Specifically, it may be the temperature of 250 degrees C or less of 100 degrees C or more, the pressure of 100kg/cm² or less of 1kg/cm² or more, and less than [more than time amount 10 300 second].

[0093] The solid oxide fuel cell by which the limit transparency layer containing a carbon nano horn (here carbon nano horn aggregate) was formed between the catalyst electrode and the solid-electrolyte membrane of the above can be obtained. In the above-mentioned solid oxide fuel cell, migration to the solid-electrolyte membrane of the liquid fuel supplied to the fuel electrode by the fine structure specific to the carbon nano horn aggregate is controlled, and it has the outstanding cell property.

[0094] In addition, the above-mentioned limit transparency layer should just be formed between at least one catalyst electrode and solid-electrolyte membrane.

[0095] Methanol permeability can be measured as follows. 99.5% methanol 50cc of one side is put into the liquid container separated with the measured electrolyte membrane (thickness [of 50 micrometers], and area [of 1cm] square), and 50 cc of pure water is put into an opposite hand, and it seals so that each liquid may not evaporate. In pure water, time amount change of the concentration of the methanol which penetrates a measured electrolyte membrane can be measured by the gas chromatograph, and the amount of methanol transparency can be decided.

[0096] Moreover, the pore volume distribution of a thin layer can be measured by approaches, such as for example, a gas transmission method and a method of mercury penetration.

[0097]

[Example] Although an example explains concretely below the polymer electrolyte fuel cell which used the carbon nano horn aggregate of this invention for the interface of the catalyst electrode and solid-state polyelectrolyte film which consist of a solid-state polyelectrolyte and a catalyst support carbon particle, this invention is not limited to these.

[0098] [Example 1] The Nafion solution was added to KETCHIEN black 100mg which supported the ruthenium-platinum alloy Aldrich 5%, and it stirred at 50 degrees C with the ultrasonic mixer for 3 hours, and considered as the catalyst paste. The alloy presentation used in the top is 50atom%Ru, and the weight ratio of an alloy and carbon impalpable powder was set to 1:1. Applied two times 2 mg/cm on 10cmx10cm carbon paper (TGP-H -120; Toray Industries, Inc. make), it was made to dry at 120 degrees C, and this paste was used as the catalyst electrode.

[0099] The carbon nano horn aggregate was produced by the laser ablation method. That is, after installing the sintering round bar carbon as solid-state-like carbon matter in the vacuum housing and evacuating the inside of a container even to ten to 2 Pa, Ar gas was introduced so that it might become the ambient pressure of 760Torr(s). Subsequently, the CO₂ laser light of high power was irradiated among the room temperature for 30 minutes at said solid-state-like carbon matter. The output of said laser was made into 100W and the continuous oscillation of 20ms of pulse width, and it was irradiated so that the angle with a solid-state-like carbon matter front face to make might become 120 degrees. When the soot-like matter obtained by this was observed with the transmission electron microscope (TEM), it was checked that it is carbon nano horn aggregate structure.

[0100] By repeating the obtained soot-like matter 4 times in ethanol, and performing sonication (400kHz, 60 minutes) and a decantation, the carbon nano horn aggregate which consists of a single and some particles was able to be obtained.

[0101] 10nm or more range of the particle diameter of the obtained carbon nano horn aggregate was 100nm or less from TEM observation of a particle.

[0102] It applied to the catalyst film front face so that 10ml of Nafion solutions might be added to 100mg of carbon nano horn aggregates 1% and desiccation Shigekazu Ushiro might become 0.1 mg/cm² on the catalyst bed front face of said catalyst electrode after 3-hour stirring at 50 degrees C with an ultrasonic mixer, and it dried at 120 degrees C. This was made into catalyst electrode-limit transparency layer complex. When scanning electron microscope (SEM) observation of the cross section of said catalyst electrode-limit transparency layer complex was carried out, the thickness of the carbon nano horn aggregate layer was 100nm.

[0103] Thermocompression bonding of the above-mentioned catalyst electrode-limit transparency layer complex was carried out to both sides of Nafion 117 (Du Pont make: trademark) film at 120 degrees C, and the obtained catalyst electrode-solid-electrolyte membrane zygote was used as the fuel cell cel.

[0104] When 30 cc/min supply of a 10 v/v% methanol water solution and the oxygen gas was carried out 2 cc/min as a fuel, respectively and the cell property was measured in this fuel cell cel, the cell voltage at current density 100 mA/cm² 2:00 was set to 0.43V. As for this property, change was not seen even for after 12-hour progress. Furthermore, as for the fuel cell cel by this invention, even 30% or more of concentration was hardly seen, as for lowering of an output.

[0105] [Example 2] The catalyst electrode was produced by the same approach as an example 1. Next, in addition to 10ml of Nafion solutions, it stirred by 50 degrees C of ultrasonic mixers 1% in 3 hours to 100mg of carbon nano horn aggregates produced like the example 1. Applied this so that desiccation Shigekazu Ushiro might become 0.1 mg/cm² on one side of Nafion 117 (Du Pont make) film, and it was made to dry at 50 degrees C, and carbon nano horn aggregate-solid-electrolyte membrane complex was produced. When scanning electron microscope (SEM) observation was carried out, the thickness of a carbon nano horn aggregate layer was 100nm. Thermocompression bonding of the catalyst electrode obtained in the top was carried out to this carbon nano horn aggregate-solid-electrolyte membrane complex at 120 degrees C, and it considered as the fuel cell cel.

[0106] In this fuel cell cel, 30 cc/min supply of a 10 v/v% methanol water solution and the oxygen gas was carried out 2 cc/min as a fuel, respectively, and the cell property was measured. Here, the methanol water solution was supplied to the side which applied the carbon nano horn aggregate. At this time, the cell voltage at current density 100 mA/cm² 2:00 is 0.42V, and, as for this property, change was not seen even for after 12-hour progress.

[0107] [Example 1 of a comparison] The catalyst electrode was produced by the same approach as examples 1 and 2. Thermocompression bonding of the obtained catalyst electrode was carried out to both sides of Nafion 117 (Du Pont make) film at 120 degrees C, and the obtained catalyst electrode-solid-electrolyte membrane zygote was used as the fuel cell cel. When 30 cc/min supply of a 10 v/v% methanol water solution and the oxygen gas was carried out 2 cc/min as a fuel, respectively and the cell property was measured in this fuel cell cel, the cell voltage at current density 100 mA/cm 2:00 was 0.3V. Moreover, when methanol concentration exceeded 30 v/v%, the output declined remarkably.

[0108] It became clear that a cell property improves substantially by this invention from the above each example and example of a comparison. That is, in the example by this invention, while obtaining the outstanding transparency limit ability of a methanol according to the unique packing structure of the carbon nano horn which exists in the limit transparency layer prepared in the fuel cell, the hydrogen ion tract by the solid electrolyte was suitably formed in the opening of said carbon nano horn, and it became clear that hydrogen ion conductivity is maintainable good.

[0109]

[Effect of the Invention] Since the limit transparency layer which controls transparency of liquid fuel is provided between the catalyst electrode and the solid-electrolyte membrane according to this invention as explained above, the crossover of organic liquid fuel can be controlled maintaining the hydrogen ion conductivity in an electrode surface good. For this reason, the improvement in a cell property and the dependability of a cell can be raised.

[Translation done.]

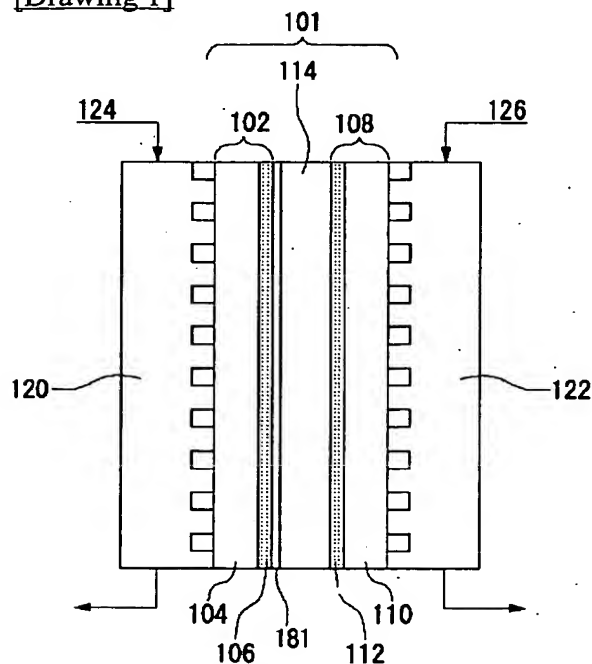
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

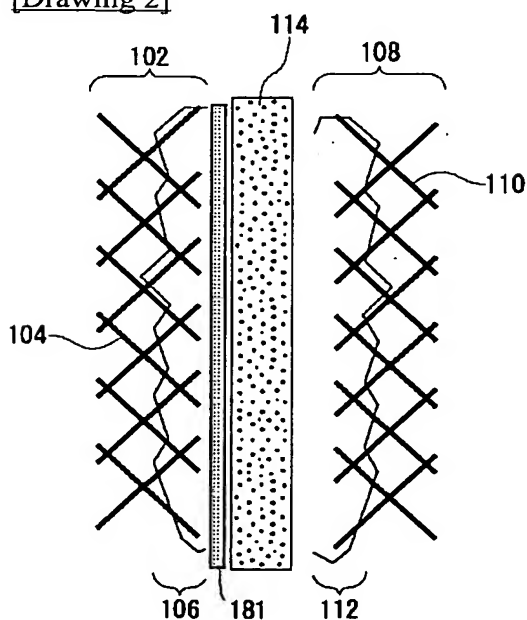
DRAWINGS

[Drawing 1]

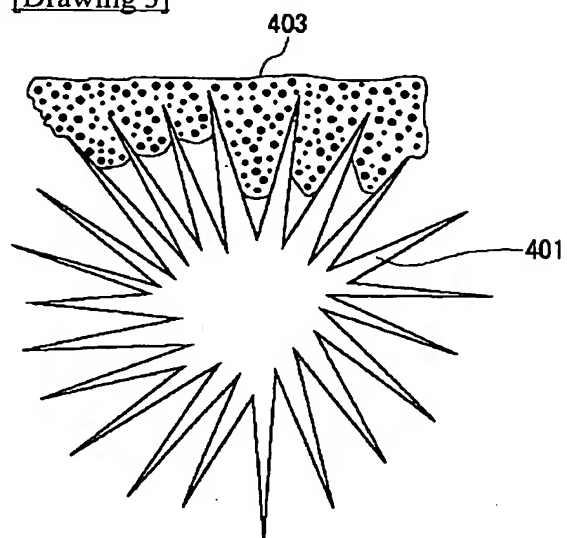


100

[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-317742

(P2003-317742A)

(43)公開日 平成15年11月7日(2003.11.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M 8/02	E 4 G 1 4 6
	4/86	4/86	P 5 H 0 1 8
	4/88	4/88	B 5 H 0 2 6
	8/10	8/10	K

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-126585(P2002-126585)

(22)出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 黒島 貞則

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 吉武 務

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100110928

弁理士 速水 進治

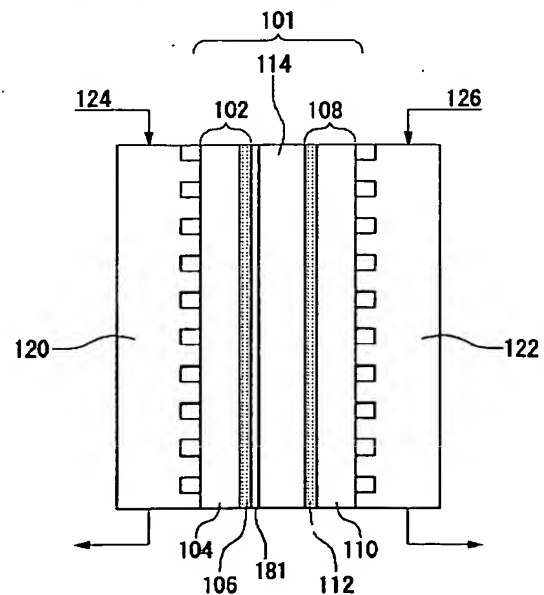
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池、固体電解質型燃料電池用触媒電極、固体電解質型燃料電池用固体電解質膜、およびそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 固体電解質型燃料電池において液体燃料のクロスオーバーを抑制し、燃料電池の出力を向上させる。

【解決手段】 燃料極102側の触媒層106と固体電解質膜114との間に、カーボンナノホーンおよび固体高分子電解質からなる液体燃料の制限透過層181を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、酸化剤極、および前記燃料極と前記酸化剤極とで挟持された固体電解質膜を含み、前記燃料極に液体燃料が供給される燃料電池であって、前記燃料極または前記酸化剤極と前記固体電解質膜との間に、前記液体燃料の透過を制限する制限透過層を備えたことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 請求項1に記載の燃料電池において、前記制限透過層がカーボンナノホーンを含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項3】 請求項2に記載の燃料電池において、前記カーボンナノホーンを含む層がさらに固体電解質を含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項4】 基体と、該基体上に形成され、触媒担持炭素粒子と固体高分子電解質とを含む触媒層と、前記触媒層の上に形成され、液体燃料の透過を抑制する制限透過層とを備えたことを特徴とする燃料電池用触媒電極。

【請求項5】 請求項4に記載の燃料電池用触媒電極において、前記制限透過層がカーボンナノホーンを含むことを特徴とする燃料電池用触媒電極。

【請求項6】 請求項5に記載の燃料電池用触媒電極において、前記制限透過層がさらに固体高分子電解質を含むことを特徴とする燃料電池用触媒電極。

【請求項7】 固体電解質から主としてなる膜と、該膜の少なくとも一方の面に設けられた、液体燃料の透過を制限する制限透過層とを備えたことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜。

【請求項8】 請求項7に記載の燃料電池用固体電解質膜において、前記制限透過層がカーボンナノホーンを含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜。

【請求項9】 請求項8に記載の燃料電池用固体電解質膜において、前記制限透過層がさらに固体電解質を含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜。

【請求項10】 少なくともカーボンナノホーンと固体高分子電解質とを含むことを特徴とする複合電解質。

【請求項11】 基体上に触媒層が設けられた燃料電池用電極の製造方法であって、触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質を含む粒子とを含有する塗布液を、前記基体上に塗布して前記触媒層を形成する工程と、前記触媒層表面に、カーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の透過を制限する制限透過層を形成する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項12】 請求項11に記載の燃料電池用電極の製造方法により前記燃料電池用電極を得た後、前記燃料電池用電極を構成する前記制限透過層と固体電解質膜とを当接させた状態で、前記燃料電池用電極と前記固体電解質膜とを圧着する工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項13】 固体電解質から主としてなる膜の少なくとも一方の面にカーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の透過を制限する制限透過層を形成する工程を含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜の製造方法。

【請求項14】 請求項13に記載の燃料電池用固体電解質膜の製造方法により燃料電池用電解質膜を得る工程と、

触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質を含む粒子とを含有する塗布液を基体上に塗布して触媒層を形成することにより触媒電極を作製する工程と、前記燃料電池用固体電解質膜の前記制限透過層と前記触媒層とを当接させた状態で、前記燃料電池用固体電解質膜と前記触媒電極とを圧着する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項15】 請求項12または14に記載の燃料電池の製造方法において、前記制限透過層がさらに固体電解質を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池、燃料電池用電極および燃料電池用固体電解質膜およびそれらの製造方法に関し、特に燃料極に液体燃料が供給される燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池はパーフルオロスルホン酸膜等の固体電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極および酸化剤極を接合して構成され、燃料極に水素、酸化剤極に酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極では次のような電気化学反応が生じている。

燃料極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

酸化剤極： $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 O$

【0003】この反応によって、固体高分子型燃料電池は常温・常圧で1 A/cm²以上の高出力を得ることができる。

【0004】燃料極および酸化剤極には、触媒物質が担持された炭素粒子と固体高分子電解質との混合物が備えられている。一般的に、この混合物は、燃料のガスの拡散層となるカーボンペーパーなどの電極基体上に塗布されて構成される。これら2つの電極により固体電解質膜を挟み、熱圧着することにより燃料電池が構成される。

【0005】この構成の燃料電池において、燃料極に供給された水素ガスは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、電子を放出して水素イオンとなる。放出された電子は燃料極内の炭素粒子および電極基体を通して外部回路へ導き出され、外部回路より酸化剤極に流れ込む。

【0006】一方、燃料極において発生した水素イオンは、燃料極中の固体高分子電解質および両電極間に配置された固体電解質膜を通して酸化剤極に達し、酸化剤極

に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して上記反応式に示すように水を生じる。この結果、外部回路では燃料極から酸化剤極へ向かって電子が流れ、電力が取り出される。

【0007】上記のような構成の燃料電池の特性を向上させるためには、電極と固体電解質膜との間の界面の密着性が良好であることが重要となる。すなわち、両者の界面において、電極反応によって生じた水素イオンの伝導性が高いことが要求される。界面の密着性が不良であると、水素イオンの伝導性が低下して電気抵抗が上昇し、電池効率の低下をもたらす原因となる。

【0008】以上、水素を燃料とした燃料電池について説明したが、近年はメタノールなどの有機液体燃料を用いた燃料電池の研究開発も盛んに行われている。

【0009】有機液体燃料を使用する燃料電池には、有機液体燃料を水素ガスへ改質して燃料として使用するものや、ダイレクトメタノール型燃料電池に代表されるような、有機液体燃料を改質せずに燃料極に直接供給するものなどが知られている。

【0010】中でも、有機液体燃料を改質せずに燃料極に直接供給する燃料電池は、有機液体燃料を直接燃料極に供給する構造であるため、改質器のような装置を必要としない。そのため、電池の構成を簡単なものとすることができ、装置全体を小型化することが可能であるという利点を有している。また、水素ガスや炭化水素ガス等の気体燃料と比較して、有機液体燃料は容易かつ安全に運搬可能であるという特徴も有している。

【0011】一般的に、有機液体燃料を使用する燃料電池においては、電解質として固体高分子イオン交換樹脂からなる固体電解質膜が用いられる。ここで、燃料電池が機能するためには、水素イオンがこの膜中を燃料極から酸化剤極へ移動することが必要であるが、この水素イオンの移動には水の移動が伴うことが知られており、当該膜には一定の水分が含まれていることが必要である。

【0012】しかし、水に対して親和性の高いメタノールなどの有機液体燃料を用いる場合、当該有機液体燃料は水分を含んだ固体電解質膜に拡散し、さらには、酸化剤極まで到達する（クロスオーバー）という克服すべき課題を有していた。このクロスオーバーは、本来燃料極において電子を提供すべき有機液体燃料が酸化剤極側で酸化されてしまい、燃料として有効に使用されないことから、電圧や出力の低下、燃料効率の低下を引き起こす。

【0013】このような固体電解質型燃料電池の特性を向上させるためには、反応に利用されるガスの電極中での拡散性が高く、かつ電極反応によって生じた水素イオンおよび電子の伝導性が高いことに加え、燃料物質が固体電解質膜中を酸化剤極に向かって移動することを抑制する必要がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記事情に鑑み、本発明の技術的課題は、燃料極の触媒電極反応で発生する水素イオンの伝導性を損なうことなく、液体燃料の固体電解質膜への移動を抑制する構造を触媒電極と固体電解質膜との間に有するような燃料電池および前記燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0015】本発明は、触媒電極における水素イオン伝導性を良好に維持しつつ、有機液体燃料の透過を抑制し、有機液体燃料のクロスオーバーを抑制することにより、電池特性の向上および電池の信頼性の向上を図ることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、燃料極、酸化剤極、および前記燃料極と前記酸化剤極とで挟持された固体電解質膜を含み、前記燃料極に液体燃料が供給される燃料電池であって、前記燃料極または前記酸化剤極と前記固体電解質膜との間に、前記液体燃料の透過を制限する制限透過層を備えたことを特徴とする燃料電池が提供される。

【0017】本発明によれば、燃料極または酸化剤極と固体電解質膜との間に液体燃料の透過を制限する制限透過層を備えるため、液体燃料のクロスオーバーを有効に防止することができる。制限透過層としては様々な構成のものを採用することができるが、液体燃料の透過の制限能に優れるとともに水素イオンの伝導性が良好なものが好ましく用いられる。

【0018】上記燃料電池において、制限透過層が、カーボンナノホーンを含む構成とすることができる。本発明におけるカーボンナノホーンは、カーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体である。カーボンナノホーンは、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブ側を中心にし、円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出るような構成で集合し、カーボンナノホーン集合体を形成する。このカーボンナノホーン集合体の直径は120nm以下、代表的には10nm以上100nm以下程度である。また、カーボンナノホーン集合体の各ナノチューブは、直径2nm程度、長さ30nm以上50nm以下程度であり、円錐部は軸断面の傾角が平均20°程度である。

【0019】このような特異な構造を有し、粒径に分布を有するカーボンナノホーン集合体は、ナノホーンの突起物がパッキングすることにより、緻密で高密度化したパッキング構造を形成する。高密度化したカーボンナノホーン集合体は、液体の浸透の阻害作用を有するため、触媒電極と固体電解質膜との間にカーボンナノホーン集合体の薄層を設けることにより、この阻害作用を利用して液体燃料の固体電解質膜の透過を抑制することができる。本発明によれば、上記カーボンナノホーン的作用によりクロスオーバーが抑制され、酸化剤極への液体燃料の漏洩も防ぐことができ、酸化剤極での液体燃料の分解

を抑えることができる。これにより、電池電圧の低下を抑制し、かつエネルギー密度を向上させることができる。

【0020】ここで、液体燃料の透過を抑制するためには、制限透過層を炭素粒子と固体電解質膜により構成し、炭素粒子により液体燃料の透過を抑制することも考えられる。この場合、炭素粒子を微細化した制限透過層中の炭素粒子の充填率を高め液体燃料の透過制限能を高めることが必要となる。ところがこのように粒子の微細化を図ると、水素イオンの伝導性が阻害され、電池の効率10が低下する。この点、上記構成の燃料電池は、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む層を備えるため、水素イオンの伝導性も確保し、かつ液体燃料の透過を効果的に制限することができる。カーボンナノホーンを用いることにより水素イオン伝導性と液体燃料の透過制限能を両立できる理由については必ずしも明らかではないが、層中でカーボンナノホーンが適度にパッキングされた状態で存在し、その空隙に固体電解質等による水素イオン伝導路が好適に形成されることによるものと推察される。

【0021】本発明において、制限透過層が、さらに固体電解質を含む構成とすることができる。こうすることにより、制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの空隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持しつつ優れた液体燃料の透過制限能を得ることができる。

【0022】本発明によれば、基体と、該基体上に形成され、少なくとも触媒担持炭素粒子と固体高分子電解質とを含む触媒層と、前記触媒層の上に形成され、液体燃料の透過を抑制する制限透過層とを備えたことを特徴とする燃料電池用触媒電極が提供される。

【0023】本発明によれば、触媒極上に液体燃料の透過を制限する制限透過層を備えるため、燃料電池において固体電解質膜と当接させることにより液体燃料のクロスオーバーを有効に防止することができる。制限透過層としては前記燃料電池の場合と同様のものを用いることができる。

【0024】本発明の前記燃料電池用触媒電極は、前記制限透過層にカーボンナノホーンを含む構成とすることができる。

【0025】本発明の前記燃料電池用触媒電極によれば、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む薄層構造を備えることにより、水素イオンの伝導性も確保し、かつ液体燃料が酸化剤側に透過することを効果的に制限することが可能となる。

【0026】また本発明の前記燃料電池用触媒電極は、前記制限透過層にさらに固体電解質を含む構成とすることができる。こうすることにより、制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの空隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良

好に維持しつつ優れた液体燃料の透過制限能を得ることができる。

【0027】本発明によれば、固体電解質から主となる膜と、該膜の少なくとも一方の面に設けられた、液体燃料の透過を制限する制限透過層とを備えたことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜が提供される。

【0028】本発明によれば、前記固体電解質膜の少なくとも一方の面に、液体燃料の透過を制限する制限透過層を備えるため、燃料電池において触媒電極と当接させることにより液体燃料のクロスオーバーを有効に防止することができる。制限透過層としては前記燃料電池または前記燃料電池用触媒電極の場合と同様のものを用いることができる。

【0029】本発明の前記燃料電池用固体電解質膜は、前記制限透過層にカーボンナノホーンを含む構成とすることができる。

【0030】本発明の前記燃料電池用固体電解質膜によれば、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む薄層構造を備えることにより、水素イオンの伝導性も確保し、かつ液体燃料が酸化剤側に透過することを効果的に制限することが可能である。

【0031】また本発明の前記燃料電池用固体電解質膜は、前記制限透過層にさらに固体電解質を含む構成とすることができる。

【0032】本発明によれば、少なくともカーボンナノホーンと固体高分子電解質とを含むことを特徴とする複合電解質が提供される。

【0033】本発明の前記複合電解質によれば、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含むことにより、たとえば、液体燃料が供給される燃料電池に用いた場合、クロスオーバーが抑制され、酸化剤極への液体燃料の漏洩も防ぐことができ、酸化剤極での液体燃料の分解を抑えることができる。これにより、電池電圧の低下を抑制し、かつエネルギー密度を向上させることができる。

【0034】本発明によれば、基体上に触媒層が設けられた燃料電池用電極の製造方法であって、触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質を含む粒子とを含有する塗布液を、前記基体上に塗布して前記触媒層を形成する工程と、前記触媒層表面に、カーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の制限透過層を形成する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0035】また、本発明においては、前記の燃料電池用電極の製造方法によって前記燃料電池用電極を得た後、前記制限透過層と固体電解質膜とを当接させた状態で、前記燃料電池用電極と前記固体電解質膜とを圧着する工程を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法が提供される。

【0036】本発明によれば、固体電解質から主として

10

20

30

40

50

なる膜の少なくとも一方の面に、カーボンナノホーンを含む分散液を塗布して液体燃料の制限透過層を形成する工程、を含むことを特徴とする燃料電池用固体電解質膜の製造方法が提供される。

【0037】また、本発明によれば、前記の燃料電池用固体電解質膜の製造方法によって燃料電池用電解質膜を得る工程と、触媒物質を担持した導電粒子と固体高分子電解質とを含む粒子を含有する塗布液を基体上に塗布して触媒層を形成することにより、触媒電極を作製する工程と、前記燃料電池用電解質膜の制限透過層と、前記触媒層とを当接させた状態で、前記燃料電池用固体電解質膜と前記触媒電極とを圧着する工程と、を含むことを特徴とする燃料電池の製造方法が提供される。

【0038】本発明に係る製造方法によれば、水素イオン伝導性および液体燃料の透過制限能に優れた燃料電池を、安定的に製造することができる。

【0039】上記製造方法により得られる燃料電池は、カーボンナノホーンを含む構造とすることができる。こうすることにより、カーボンナノホーンという特異な構造を有する物質を含む薄層構造を、少なくとも一方の触媒電極の触媒層と、固体電解質膜との間に備えることにより、クロスオーバーが抑制され、酸化剤極への液体燃料の漏洩も防ぐことができ、酸化剤極での液体燃料の分解を抑えることができる。これにより、電池電圧の低下を抑制し、かつエネルギー密度を向上させることができる。

【0040】また、本発明の燃料電池製造方法において、前記制限透過層は、さらに固体電解質を含むことができる。こうすることにより、制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの空隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持しつつ優れた液体燃料の透過制限能を得ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明における燃料電池は、燃料極、酸化剤極および電解質層を含む。燃料極と酸化剤極とをあわせて触媒電極と呼ぶ。前記燃料極と電解質層との間に制限透過層を有する。ここで、制限透過層とは、燃料極側に供給された液体燃料の移動を制限する層である。

【0042】図1は本実施形態の燃料電池の構造を模式的に表した断面図である。触媒電極—固体電解質膜接合体101は、燃料極102、酸化剤極108、固体電解質膜114から構成される。燃料極102は基体104、触媒層106、および制限透過層181から構成される。酸化剤極108は基体110および触媒層112から構成される。上記複数の触媒電極—固体電解質膜接合体101が、燃料極側セパレータ120および酸化剤極側セパレータ122を介して電氣的に接続され、燃料電池100が構成される。

【0043】以上のように構成された燃料電池100において、各触媒電極—固体電解質膜接合体101の燃料極102には、燃料極側セパレータ120を介して燃料124が供給される。また、各触媒電極—固体電解質膜接合体101の酸化剤極108には、酸化剤側セパレータ122を介して空気あるいは酸素などの酸化剤126が供給される。

【0044】前記制限透過層181は、たとえば、カーボンナノホーンを含む構成とすることができる。

【0045】本発明で用いるカーボンナノホーンは、カーボンナノチューブ同様、炭素原子の管状体部分を有する。しかし、カーボンナノホーンにおいてはカーボンナノチューブと異なり、チューブ径が一定ではなく、連続的に変化するため、空中円錐状の、すなわちホーン(角)上の構造を有する。ただし、ここで「円錐状」とは、厳密に幾何学的な定義のもとに限定されるものではない。カーボンナノホーンは、全体構造において、少なくとも一部の構造が先端部を頂点とし、チューブ形状部の径が連続的に変化している構造として特定され、先端部が折れ曲がっていてもいなくてもよい。

【0046】本発明で用いるカーボンナノホーンは、単層カーボンナノホーンであっても複層カーボンナノホーンであってもよい。

【0047】本発明のカーボンナノホーンの形状は、たとえば、軸方向の長さが10nm以上80nm以下、軸方向に直交する外径が1nm以上10nm以下、アスペクト比が50以下のものを用いることができる。ただし、ここでいうアスペクト比とは、軸に直行する径に対する軸方向の長さの比、すなわち(軸方向の長さ)/
(外径)である。あるいは、上記カーボンナノホーン
の一端が円錐形状で閉じており、該円錐の母線と母線のなす角が15°以上40°以下であるものを用いることができる。

【0048】本発明で用いるカーボンナノホーンは、先端となる一端が閉じているものでも、閉じていないものでもよい。また、その一端の円錐形状の頂点が丸まった形状で終端していてもよい。

【0049】また、本発明で用いるカーボンナノホーンは、構造の一部が不完全であり、微細孔を有するものでもよい。ここで、微細孔の開口径は、0.3nm以上5nm以下程度のものが考えられるが、特に限定されない。ここでの微細孔は、カーボンナノホーン集合体を含む薄層を作製した際に形成されるカーボンナノホーン集合体間のマクロな意味での孔、すなわち本発明における「細孔」とは異なる。

【0050】上記カーボンナノホーンは、たとえば図3に模式的に示すように、それぞれファンデルワールス力によって放射状に集合している。カーボンナノホーンが集合したもののことをカーボンナノホーン集合体401と呼ぶ。

【0051】ここでいう集合とは、カーボンナノホーンに働くあらゆる力、例えばファンデルワールス力により複数のカーボンナノホーンが集まっている状態である。なお、ここでいう集合体とは、カーボンナノホーンを主とする炭素分子が集合した集合体を意味する。

【0052】カーボンナノホーン集合体401はカーボンナノホーンが球状に集合したものが考えられる。ここでいう球状とは、必ずしも真球という意味ではなく、楕円形状、ドーナツ状等その他の様々な形状に集合しているものも含まれる。

【0053】カーボンナノホーン集合体401が球状に近い場合には、その半径方向と、カーボンナノホーンの管状体の軸方向とが、ほぼ平行、平行に近い状態に集合している。すなわち、カーボンナノホーン的一端が、外側に突き出るように放射状の構造となってカーボンナノホーン集合体を形成している。このような特異な構造をとるため、非常に大きな比表面積を有するだけでなく、好適な量や種類、分散状態で触媒物質と電解質を一体化させた構造を形成することができる。なお、図3において、固体高分子電解質403はカーボンナノホーン集合体401の一部のみに設けられているように図示されているが、実際にはカーボンナノホーン集合体401全体に形成されている。

【0054】また、カーボンナノホーン集合体の中心部ではカーボンナノホーン同士が化学的に結合している、またはカーボンナノチューブが蹴鞠のように丸まっているような形状も考えられるが、これら中心部の構造によって制限されるものではない。または、中心部が中空となっているものも考えられる。

【0055】また、カーボンナノホーン集合体を構成するカーボンナノホーンが、その一端の円錐形状の頂点が丸まった形状で終端している場合、頂点が丸まった部分を外側に向けて放射状に集合している。

【0056】本発明で用いるカーボンナノホーン集合体として、たとえば隣接する炭素分子の壁間距離が0.3 nm以上1 nm以下であり、外径が10 nm以上200 nm以下であるものを選ぶことができる。

【0057】また、本発明で用いるカーボンナノホーン集合体は、カーボンナノチューブを含むことができる。

【0058】さらに、上記カーボンナノホーン集合体は、複数の集合体が凝集して2次集合体を形成する場合がある。このような2次集合体が固体電解質に複数存在して薄層を構成する。しかし、これら2次集合体内部にも、集合体がばらばらに分散した形で固体高分子電解質と一体化している場合と同様、固体高分子電解質が侵入可能である。

【0059】本発明に用いられるカーボンナノホーン集合体は、単にカーボンナノホーン集合体が混ざり合っているのではなく、カーボンナノホーン表面で互いに強固に融合または凝集して2次構造を構成したものをを用いる

ことができる。

【0060】次に、本発明で用いるカーボンナノホーン集合体は、酸化処理、超音波処理、機械的な力、粉碎、酸処理、真空中熱処理などにより過剰のエネルギーを与えられた際に得られる。

【0061】たとえば、本発明で用いるカーボンナノホーン集合体は、通常、不活性ガス雰囲気中、室温下で、グラファイト等の固体炭素単体物質をターゲットとするレーザー蒸発法（レーザーアブレーション法）によって製造可能である。ここで、各炭素分子、あるいは、カーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔、及び、炭素分子やカーボンナノホーン集合体間の細孔の大きさはレーザー蒸発法による製造条件や製造後の酸化処理等によって様々に制御することが可能である。

【0062】レーザーアブレーション法では、固体炭素物質に対して、不活性ガス雰囲気下でレーザー光を照射して炭素レーザーを蒸発させ、球状物質が集合した粉体をすす状物質として得る。さらに、得られたすす状物質としての粉体を、たとえば溶媒に懸濁することなどにより、単一もしくは複数個が集合した状態でのカーボンナノホーン集合体粒子を回収することができる。

【0063】たとえば、Ar、He等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気中で、高出力CO₂ガスレーザー光などのレーザー光を固体炭素物質の表面に対し適当な角度で入射して行うことができる。レーザー光の出力は20 W以上、パルス幅20 ms以上500 ms以下とすることができ、連続蒸発振することが望ましい。また、照射角度は、前記固体炭素物質表面と照射レーザー光との角度として100°以上170°以下、好ましくは120°以上140°以下の範囲とすることができる。照射時のレーザー光の固体炭素物質表面へのスポット径は、たとえば0.5 nm以上5 nm以下とすることができる。さらに、炭素レーザー蒸発が行われる容器は、たとえば10⁻² Nm⁻²以下に減圧排気し、Arなどの反応不活性ガスによって10³ Nm⁻²以上10⁵ Nm⁻²以下とすることができる。また、固体炭素物質としては、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

【0064】得られたすす状物質は、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することができる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れにより前記すす状物質を回収することもできる。

【0065】回収されたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体が90 wt %以上含まれる物質として回収される。

【0066】さらに、カーボンナノホーンに微細孔を付与するための酸化処理を施すことができる。酸化処理の

方法には、たとえば、雰囲気、処理温度、処理時間等の処理条件を制御した加熱処理がある。ここで、雰囲気圧力は、使用するガス種によっても異なるが、例えば酸素分圧を0 Torr以上760 Torr以下程度の範囲で調節すること等が例示できる。処理温度については、250℃以上700℃以下程度の範囲で、さらには256℃以上600℃以下といった比較的低温の温度範囲で処理温度を制御することができる。このような酸化処理条件における処理時間は、0分以上120分以下程度の範囲で調整することができる。

【0067】以上の酸化処理の条件を様々に制御することによって、炭素分子、あるいは、カーボンナノホーンの壁部および先端部に、任意の大きさの微細孔を開口することができる。なお、酸化処理は、上記温度範囲内の一定の温度で保持する一段階処理であってもよいし、上記温度範囲内の複数の温度で保持する多段階処理や、上記温度範囲内で処理温度を随時変化させる処理方法等も考慮することができる。さらには、上記方法以外にも、硝酸や過酸化水素等の酸化作用を有する酸溶液中でカーボンナノホーン集合体を加熱することで酸化処理を施すなどしても良い。

【0068】酸化処理以外にも、集合体またはすず状物質として得られた粉末を液溶媒に懸濁させて超音波を照射することによって、単一もしくは複数個が集合した状態粒子を回収するとともに、集合体を形成するカーボンナノホーンに微細孔を形成することができる。分散溶媒としては、無機溶媒、炭化水素、有機溶媒等を用いることができる。

【0069】上記カーボンナノホーン集合体を真空中で熱処理することにより、カーボンナノホーン集合体同士が強く融合あるいは凝集した構造物を得ることができる。真空中での熱処理温度は特に限定されないが、たとえば、400℃以上2000℃以下とすることができる。

【0070】上記カーボンナノホーンの集合体は、いずれも比表面積が大きく、かつ特異な表面形態をもつため、固体電解質型燃料電池において、燃料電池用電極の炭素物質としての機能と液体燃料の固体電解質膜側への移動を抑制する効果を付与することができる。

【0071】本発明に係る燃料電池の燃料としては、液体有機燃料を用いることができる。前記制限透過層181を設けることにより、液体燃料のクロスオーバーを抑制しつつ電池効率の向上を図ることができ、本発明の効果が発揮される。

【0072】また、前記制限透過層181は、さらに固体電解質を含むことができる。

【0073】本発明における燃料電池における固体電解質膜は、燃料極102と酸化剤極108を隔てるとともに、両者の間で水素イオンや水分子を移動させる役割を有する。このため、固体電解質膜114は、水素イオン

の伝導性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。固体電解質膜114を構成する材料としては、スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子；ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類とn-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；スルホン基含有パーフルオロカーボン(ナフィオン(デュポン社製：登録商標)、アシプレックス(旭化成社製))；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン(フレミオンS膜(旭硝子社製：登録商標))；などが例示される。このうち、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族含有高分子を選択した場合、有機液体燃料の透過を抑制でき、クロスオーバーによる電池効率の低下を抑えることができる。

【0074】図2は燃料極102、酸化剤極108、固体電解質膜114および制限透過層181の構造を模式的に表した断面図である。図のように、本実施形態における燃料極102および酸化剤極108は、たとえば、触媒を担持した炭素粒子と固体高分子電解質の微粒子とを含むことができ、触媒層106、触媒層112を基体104、基体110上に形成した構成となっている。基体表面は撥水処理してもよい。

【0075】基体104および基体110としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を用いることができる。また、基体の撥水処理にはポリテトラフルオロエチレンなどの撥水剤を用いることができる。

【0076】燃料極102の触媒としては、白金、白金とルテニウム、金、レニウムなどとの合金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムなどが例示される。一方、酸化剤極108の触媒としては、燃料極102の触媒と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、燃料極102および酸化剤極108の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

【0077】触媒を担持する炭素粒子としては、アセチレンブラック(デンカブラック(電気化学社製：登録商

10

20

30

40

50

標)、XC72(Vulcan社製)など)、ケッチェンブラック、アモルファスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが例示される。炭素粒子の粒径は、たとえば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.06\mu\text{m}$ 以下とする。

【0078】また、本発明の触媒電極の構成成分である固体高分子電解質は、触媒電極表面において、触媒を担持した炭素粒子と固体電解質膜114を電気的に接続するとともに触媒表面に有機液体燃料を到達させる役割を有しており、水素イオン伝導性や水移動性が要求され、さらに、燃料極102においてはメタノール等の有機液体燃料透過性が求められ、酸化剤極108においては酸素透過性が求められる。固体高分子電解質としてはこうした要求を満たすために、水素イオン伝導性や、メタノール等の有機液体燃料透過性に優れる材料が好ましく用いられる。具体的には、スルホン基、リン酸基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、スルホン基含有パーフルオロカーボン(ナフイオン(デュボン社製)、アシプレックス(旭化成社製)など)；カルボキシル基含有パーフルオロカーボン(フレミオンS膜(旭硝子社製)など)；ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格およびスルホン酸からなるフッ素含有高分子などの共重合体；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルアミド類とn-ブチルメタクリレートのようなアクリレート類とを共重合させて得られる共重合体；などが例示される。

【0079】また、極性基の結合する対象の高分子としては他に、ポリベンズイミダゾール誘導体、ポリベンズオキサゾール誘導体、ポリエチレンイミン架橋体、ポリサイラミン誘導体、ポリジエチルアミノエチルポリスチレン等のアミン置換ポリスチレン、ジエチルアミノエチルポリメタクリレート等の窒素置換ポリアクリレート等の窒素または水酸基を有する樹脂；シラノール含有ポリシロキサン、ヒドロキシエチルポリメチルアクリレートに代表される水酸基含有ポリアクリル樹脂；パラヒドロキシポリスチレンに代表される水酸基含有ポリスチレン樹脂；などを用いることもできる。

【0080】また、上記した高分子に対して、適宜、架橋性の置換基、例えば、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、シンナモイル基、メチロール基、アジド基、ナフトキノンジアジド基を導入してもよい。

【0081】燃料極102および酸化剤極に108における上記の固体高分子電解質は、同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0082】次に、本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法について詳細に説明する。

【0083】本発明における燃料極および酸化剤極の作製方法は特に制限がないが、たとえば以下のようにして作製することができる。

【0084】まず燃料極および酸化剤極の触媒の炭素粒子への担持は、一般的に用いられている含浸法によって行うことができる。次に触媒を担持させた炭素粒子と上記固体高分子電解質粒子を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極および酸化剤極を得ることができる。ここで、炭素粒子の粒径は、たとえば $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下とする。触媒粒子の粒径は、たとえば 1nm 以上 10nm 以下とする。また、第一および第二の固体高分子電解質粒子の粒径は、たとえば $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下とする。炭素粒子と固体高分子電解質粒子とは、たとえば、重量比で2:1~40:1の範囲で用いられる。また、ペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、1:2~10:1程度とする。基体へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストは、たとえば約 $1\mu\text{m}$ 以上 2mm 以下の厚さで塗布される。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、燃料極または酸化剤極が作製される。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度 100°C 以上 250°C 以下、加熱時間30秒以上30分以下とすることができる。

【0085】本発明における固体電解質膜は、用いる材料に応じて適宜な方法を採用して作製することができる。たとえば固体電解質膜を有機高分子材料で構成する場合、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得ることができる。

【0086】さらに、触媒電極の触媒層(ペースト塗布面)、もしくは固体電解質膜表面、に制限透過層を付与させる。たとえば、触媒電極の触媒層に上記カーボンナノホーンを含む制限透過層を付与することができ、この場合、少なくとも一つの電極について付与されればよい。また、たとえば、固体電解質膜表面に上記カーボンナノホーンを含む制限透過層を付与する場合、少なくとも片面に付与されればよい。

【0087】上記制限透過層の付与は、たとえば以下のようにして行うことができる。上に記載のカーボンナノホーン(ここではカーボンナノホーン集合体)および固体電解質を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって燃料極および酸化剤極を得ることができる。ここで、前記固体高分子電解質は、粒子状とすることができ、粒子径は触媒電極に用いた固体電解質と等しくても異なってもよく、たとえ

ば0.05 μm 以上0.5 μm 以上とする。上記制限透過層中のカーボンナノホーン量は、重量比でたとえば1%以上、好ましくは30%以上とする。1%以上とすることで、液体燃料の浸透を効果的に制限することができる。さらに、上記制限透過層中の前記カーボンナノホーン量は、重量比でたとえば95%以下、好ましくは99.5%以下とすることができる。99.5%以下とすることで、上記制限透過層中の水素イオンの伝導性も良好に保つことができる。上記制限透過層中のペースト中の水と溶質との重量比は、たとえば、1:2~10:1程度とすることができる。

【0088】上に記載の固体電解質は、たとえば、前記触媒電極または固体電解質膜に用いることができる物質から選ぶことができる。

【0089】ここで、クロスオーバー抑制の観点からは、固体電解質を、有機液体燃料の透過性の低い材料を用いることが好ましい。たとえば、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)、アルキルスルホン化ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族縮合系高分子とすることが好ましい。

【0090】触媒電極表面もしくは固体電解質膜表面へのペーストの塗布方法については特に制限がないが、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗布、およびスクリーン印刷等の方法を用いることができる。ペーストを塗布した後、加熱乾燥することにより上記カーボンナノホーンを含む薄層を制限透過層として有する触媒電極、もしくは上記カーボンナノホーンを含む薄層を制限透過層として有する固体電解質膜が作製される。

【0091】ここで、上記制限透過層（ここではカーボンナノホーンを含む薄層）は、たとえば厚さ1nm以上、好ましくは10nm以上とすることができる。1nm以上とすることにより、液体燃料の浸透を効果的に制限することができる。さらに、上記制限透過層の厚さはたとえば1000nm以下、好ましくは500nm以下とすることができる。1000nm以下とすることで、上記制限透過層中の水素イオンの伝導性も良好に保つことができる。加熱温度および加熱時間は、用いる材料によって適宜に選択されるが、たとえば、加熱温度100℃以上~250℃以下、加熱時間30秒以上30分以下とすることができる。

【0092】以上のようにして作製した固体電解質膜を、燃料極および酸化剤極で挟み、ホットプレスし、電極-電解質接合体を得る。このとき、両電極の触媒が設けられた面と固体電解質膜とが接するようにする。ホットプレスの条件は、材料に応じて選択されるが、固体電解質膜や電極表面の電解質膜を軟化点やガラス転移のある有機高分子で構成する場合、これらの高分子の軟化温度やガラス転移位温度を超える温度とすることができる。具体的には、例えば、温度100℃以上250℃以下、圧力1kg/cm²以上100kg/cm²以下、

時間10以上300秒以下とする。

【0093】以上により、触媒電極と固体電解質膜との間に、カーボンナノホーン（ここではカーボンナノホーン集合体）を含む制限透過層が形成された、固体電解質型燃料電池を得ることができる。上記固体電解質型燃料電池においては、カーボンナノホーン集合体に特異的な微細構造により、燃料極に供給された液体燃料の固体電解質膜への移動を抑制し、優れた電池特性を有するものである。

【0094】なお、上記制限透過層は、少なくとも一つの触媒電極と固体電解質膜との間に形成されていればよい。

【0095】メタノール透過性は、以下のように測定することができる。被測定電解質膜（膜厚50 μm 、面積1cm²）で隔てられた液体容器に、片側99.5%メタノール50ccを入れ、反対側に純水50ccを入れ、それぞれの液体が蒸発しないように密閉する。純水中に被測定電解質膜を透過してくるメタノールの濃度の時間変化をガスクロマトグラフで測定してメタノール透過量を定めることができる。

【0096】また、薄層の細孔径分布は、たとえばガス透過法、水銀圧入法、などの方法により測定することができる。

【0097】

【実施例】以下に本発明のカーボンナノホーン集合体を固体高分子電解質と触媒担持炭素微粒子からなる触媒電極と固体高分子電解質膜との界面に用いた固体高分子型燃料電池を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0098】〔実施例1〕ルテニウム-白金合金を担持したケッチェンブラック100mgにアルドリッチ社製5%ナフィオン溶液を加え、超音波混合器で50℃にて3時間攪拌して触媒ペーストとした。上で用いた合金組成は50atom%Ruで、合金と炭素微粉末の重量比は1:1とした。このペーストを10cm×10cmのカーボンペーパー（TGPH-120；東レ社製）上に2mg/cm²塗布し、120℃で乾燥させ、触媒電極とした。

【0099】カーボンナノホーン集合体はレーザーアブレーション法により作製した。すなわち、固体炭素物質としての焼結丸棒炭素を真空容器内に設置し、容器内を10⁻²Paにまで減圧排気した後、Arガスを760Torrの雰囲気圧となるように導入した。次いで、高出力のCO₂レーザー光を前記固体炭素物質に室温中、30分照射した。前記レーザーの出力は100W、パルス幅20msの連続発振とし、固体炭素物質表面とのなす角が120°となるよう照射した。これにより得られたすす状物質を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ、カーボンナノホーン集合体構造であることが確認された。

【0100】得られたすす状物質をエタノール中で超音波処理（400kHz、60分）とデカンテーションを4回繰り返すことにより、単一または数個の粒子からなるカーボンナノホーン集合体を得ることができた。

【0101】得られたカーボンナノホーン集合体の粒子径は、粒子のTEM観察より10nm以上100nm以下の範囲であった。

【0102】カーボンナノホーン集合体100mgに1%ナフィオン溶液10mlを加えて超音波混合器で50℃にて3時間攪拌後、前記触媒電極の触媒層表面に、乾燥後重量が0.1mg/cm²になるように触媒膜表面に塗布し、120℃で乾燥した。これを触媒電極—制限透過層複合体とした。前記触媒電極—制限透過層複合体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）観察したところ、カーボンナノホーン集合体層は、厚さが100nmであった。

【0103】上記触媒電極—制限透過層複合体をナフィオン117（デュボン社製：登録商標）膜の両面に120℃で熱圧着し、得られた触媒電極—固体電解質膜接合体を燃料電池セルとした。

【0104】この燃料電池セルに燃料として10v/v%メタノール水溶液と酸素ガスをそれぞれ2cc/min、30cc/min供給し、電池特性を測定したところ、電流密度100mA/cm²時の電池電圧が0.43Vとなった。この特性は12時間経過後も変化が見られなかった。さらに、本発明による燃料電池セルは30%以上の濃度でもほとんど出力の低下は見られなかった。

【0105】〔実施例2〕実施例1と同様の方法で触媒電極を作製した。次に、実施例1と同様に作製したカーボンナノホーン集合体100mgに1%ナフィオン溶液10mlに加え、超音波混合器50℃にて3時間で攪拌した。これを、ナフィオン117（デュボン社製）膜の片面に乾燥後重量が0.1mg/cm²になるように塗布し、50℃で乾燥させ、カーボンナノホーン集合体—固体電解質膜複合体を作製した。走査型電子顕微鏡（SEM）観察したところ、カーボンナノホーン集合体層の膜厚は100nmであった。このカーボンナノホーン集合体—固体電解質膜複合体に、上で得られた触媒電極を120℃にて熱圧着し、燃料電池セルとした。

【0106】この燃料電池セルに、燃料として10v/v%メタノール水溶液と酸素ガスをそれぞれ2cc/min、30cc/min供給し、電池特性を測定した。ここで、カーボンナノホーン集合体を塗布した側にメタノール水溶液を供給した。このとき、電流密度100mA/cm²時の電池電圧が0.42Vであり、この特性は12時間経過後も変化が見られなかった。

【0107】〔比較例1〕実施例1、2と同様の方法で触媒電極を作製した。得られた触媒電極をナフィオン117（デュボン社製）膜の両面に120℃で熱圧着し、

得られた触媒電極—固体電解質膜接合体を燃料電池セルとした。この燃料電池セルに燃料として10v/v%メタノール水溶液と酸素ガスをそれぞれ2cc/min、30cc/min供給し、電池特性を測定したところ、電流密度100mA/cm²時の電池電圧は0.3Vであった。また、メタノール濃度が30v/v%を越えると著しく出力が低下した。

【0108】以上の各実施例および比較例から、本発明により電池特性が大幅に向上することが明らかになった。すなわち、本発明による実施例では、燃料電池に設けた制限透過層中に存在するカーボンナノホーンの特異なバッキング構造により、優れたメタノールの透過制限能を得るとともに、前記カーボンナノホーンの間隙に固体電解質による水素イオン伝導路が好適に形成され、水素イオン伝導性を良好に維持できることが明らかになった。

【0109】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、触媒電極と固体電解質膜との間に液体燃料の透過を抑制する制限透過層を設けているため、電極表面における水素イオン伝導性を良好に維持しつつ有機液体燃料のクロスオーバーを抑制することができる。このため、電池特性の向上および電池の信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

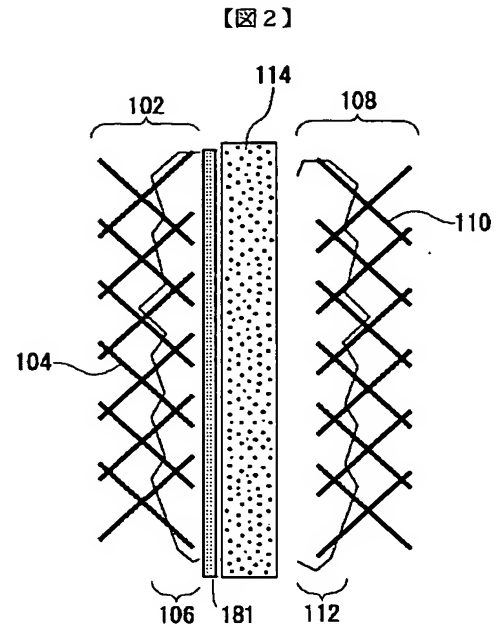
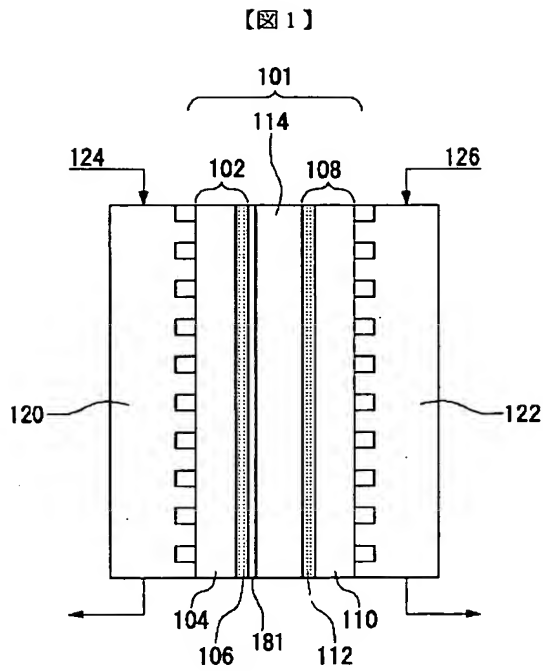
【図1】本発明の燃料電池の構造の一例を模式的に表した断面図である。

【図2】本発明の燃料電池の一例における燃料極、酸化剤極、固体電解質膜、および制限透過層を模式的に表した断面図である。

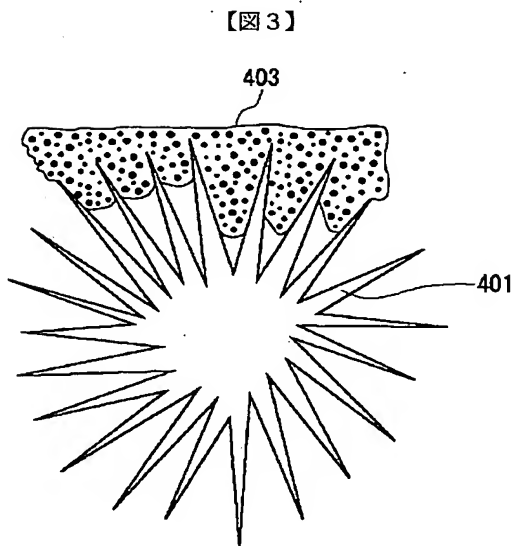
【図3】本発明の燃料電池において用いることができる、少なくともカーボンナノホーン集合体および固体電解質を含む複合電解質の基本構造の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 100 燃料電池
- 101 触媒電極—固体電解質膜接合体
- 102 燃料極
- 104 基体
- 106 触媒層
- 108 酸化剤極
- 110 基体
- 112 触媒層
- 114 固体電解質膜
- 120 燃料極側セパレータ
- 122 酸化剤極側セパレータ
- 124 燃料
- 126 酸化剤
- 181 制限透過層
- 401 カーボンナノホーン集合体
- 403 固体高分子電解質



100



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// C 0 1 B 31/02

識別記号
1 0 1

F I
C 0 1 B 31/02

テーマコード (参考)
1 0 1 F

(72)発明者 中村 新
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 島川 祐一
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 眞子 隆志
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 木村 英和
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 今井 英人
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 久保 佳実
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内
Fターム(参考) 4G146 AA07 AB08 AC03B AD24
BA02 BC15 BC23 CB10
5H018 AA06 AS02 BB01 BB03 BB06
BB07 BB08 BB11 BB12 BB17
DD08 EE02 EE03 EE05 EE08
EE18
5H026 AA06 BB02 BB04 CC03 CX04
EE05 EE18